

## PATENT COOPERATION TREATY

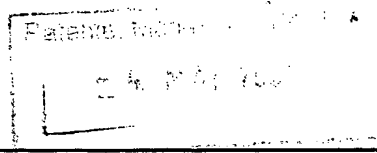
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 26 April 2001 (26.04.01)		
Applicant's or agent's file reference 0050/050813		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP00/09915	International filing date (day/month/year) 10 October 2000 (10.10.00)	Priority date (day/month/year) 20 October 1999 (20.10.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

BR, CA, CN, EP, JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 26 April 2001 (26.04.01) under No. WO 01/29106

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

Hc



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 20 November 2000 (20.11.00)	
Applicant's or agent's file reference 0050/050813	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/EP00/09915	International filing date (day/month/year) 10 October 2000 (10.10.00) ✓
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 20 October 1999 (20.10.99) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
20 Octo 1999 (20.10.99) ✓	199 50 464.4 ✓	DE	10 Nove 2000 (10.11.00)
07 Janu 2000 (07.01.00) ✓	100 00 281.1 ✓	DE	10 Nove 2000 (10.11.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Wagner

Telephone No. (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing:

26 April 2001 (26.04.01)

International application No.:

PCT/EP00/09915

Applicant's or agent's file reference:

0050/050813

International filing date:

10 October 2000 (10.10.00)

Priority date:

20 October 1999 (20.10.99)

Applicant:

XUE, Zhijian et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

06 March 2001 (06.03.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. April 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/29106 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 292/00,  
2/44

[CN/DE]; Schulstrasse 9-17, 67059 Ludwigshafen  
(DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Langgewann 1, 69121  
Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09915

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Oktober 2000 (10.10.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, JP,  
US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 50 464.4 20. Oktober 1999 (20.10.1999) DE  
100 00 281.1 7. Januar 2000 (07.01.2000) DE

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): XUE, Zhijian

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS DISPERSION OF PARTICLES THAT ARE MADE UP OF POLY-  
MERS AND INORGANIC SOLID MATTER WHICH CONSISTS OF FINE PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN DISPERSION VON AUS POLYMERISAT UND  
FEINTEILIGEM ANORGANISCHEN FESTSTOFF AUFGEBAUTEN PARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an aqueous dispersion of particles (composite particles) that are made up of polymers and inorganic solid matter which consist of fine particles. A mixture of ethylenically unsaturated monomers is dispersely distributed in an aqueous medium and is polymerised according to the method of the radical aqueous emulsion polymerisation in the presence of at least one dispersely distributed inorganic solid matter which consists of fine particles and at least one dispersing means using at least one radical polymerisation initiator.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird.

WO 01/29106 A1





Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebauten Partikeln

5

## Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der wäßrigen Kompositpartikeldispersion sowie der Kompositpartikelpulver.
- 20 Wäßrige Dispersionen von Kompositpartikeln sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wäßrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix, und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebaute Partikel in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Kompositpartikel liegt häufig im Bereich von 50 nm bis 5000 nm.

- Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels und wäßrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wäßrigen Dispergiermediums, weisen wäßrige Dispersionen von Kompositpartikeln das Potential zur Ausbildung von modifizierten, feinteiligen anorganischen Feststoff enthaltenden Polymerisatfilmen auf, weshalb sie insbesondere als modifizierte Bindemittel, z.B. für Anstrichfarben oder für Massen zum Beschichten von Leder, Papier oder Kunststofffolien von Interesse sind. Die aus wäßrigen Dispersionen von Kompositpartikeln prinzipiell zugänglichen Kompositpartikelpulver sind darüber hinaus auch als Additive für Kunststoffe, Komponenten für Tonerformulierungen oder Zusatzstoffe in elektrophotographischen Anwendungen von Interesse.

Bei der Herstellung wäßriger Dispersionen von Kompositpartikeln ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

- 45 Ein Verfahren zur Herstellung von mit Polymeren umhüllten anorganischen Partikeln mittels wäßriger Emulsionspolymerisation wird in der US-A 3,544,500 offenbart. Bei diesem Verfahren werden die

anorganischen Partikel vor der eigentlichen wäßrigen Emulsionspolymerisation mit wasserunlöslichen Polymeren beschichtet. Die Dispergierung der so in einem aufwendigen Prozeß behandelten anorganischen Partikel in wäßrigem Medium erfolgt mittels spezieller Stabilisatoren.

Die EP-A 104 498 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Feststoffen. Kennzeichnend für das Verfahren ist, daß feinteilige Feststoffe, welche eine minimale Oberflächenladung aufweisen, mittels eines nichtionischen Schutzkolloids in wäßrigem Polymersiationsmedium dispergiert und die zugesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere mittels nichtionischer Polymerisationsinitiatoren polymerisiert werden.

Die US-A 4,421,660 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen, deren dispers vorliegenden Partikel anorganische Teilchen, welche vollständig von einer Polymerschale umgeben sind, aufweisen. Die Herstellung der wäßrigen Dispersionen erfolgt durch radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation hydrophober ethylenisch ungesättigter Monomere in Anwesenheit dispers verteilter anorganischer Teilchen.

Ein Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von ladungsfreien anorganischen Feststoffpartikeln, welche mit nichtionischen Dispergiermitteln im wäßrigen Reaktionsmedium stabilisiert sind, wird in der US-A 4,608,401 offenbart.

Die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation von Styrol in Anwesenheit von modifizierten Siliziumdioxidteilchen wird von Furusawa et al. im Journal of Colloid and Interface Science 1986, 109, Seiten 69 bis 76 beschrieben. Die Modifikation der kugelförmigen Siliziumdioxidteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 190 nm erfolgt mittels Hydroxypropylcellulose.

Hergeth et al. (siehe Polymer, 1989, 30, Seiten 254 bis 258) beschreiben die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat bzw. Vinylacetat in Anwesenheit von aggregiertem feinteiligen Quarzpulver. Die Teilchengrößen des eingesetzten aggregierten Quarzpulvers liegen zwischen 1 und 35 µm.

Die GB-A 2 227 739 betrifft ein spezielles Emulsionspolymerisationsverfahren, bei dem ethylenisch ungesättigte Monomere in Anwesenheit dispergierter anorganischer Pulver, welche kationische Ladungen aufweisen, unter Anwendung von Ultraschallwellen poly-

risiert werden. Die kationische Ladungen der dispergierten Feststoffteilchen werden durch Behandlung der Teilchen mit kationischen Agenzien erzeugt, wobei Aluminiumsalze bevorzugt sind. Die Schrift enthält jedoch keine Angaben bezüglich Teilchengrößen 5 und Stabilität der wäßrigen Feststoffdispersionen.

In der EP-A 505 230 wird die radikalisch wäßrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von oberflächenmodifizierten Siliziumdioxidpartikeln offenbart. 10 Deren Funktionalisierung erfolgt mittels spezieller silanolgruppenhaltiger Acrylsäureester.

Die US-A 4,981,882 betrifft die Herstellung von Kompositpartikeln mittels eines speziellen Emulsionspolymerisationsverfahren. Ver- 15 fahrenswesentlich sind feinteilige anorganische Teilchen, welche mittels basischer Dispergiermittel im wäßrigen Medium dispergiert sind, das Behandeln dieser anorganischen Partikel mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und das Zugabe wenigstens einer amphiphilen Komponente zur Stabilisierung der Feststoffdispersion 20 während der Emulsionspolymerisation. Die feinteiligen anorganischen Partikel weisen bevorzugt eine Teilchengröße zwischen 100 und 700 nm auf.

Haga et al. (siehe Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1991, 25 189, Seiten 23 bis 34) beschreiben den Einfluß von Art und Konzentration der Monomeren, Art und Konzentration des Polymerisationsinitiators sowie den Einfluß des pH-Wertes auf die Polymerenbildung an in wäßrigem Medium dispergierten Titandioxidteilchen. Hohe Ausbeuten bei der Verkapselung der Titandioxidteilchen 30 werden erhalten, wenn die Polymerketten und die Titandioxidteilchen entgegengesetzte Ladungen aufweisen. Die Publikation enthält jedoch keine Angaben bezüglich der Teilchengröße und der Stabilität der Titandioxiddispersionen.

35 Long et al. beschreiben in Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, Seiten 10 bis 15 die dispergiermittelfreie Polymerisation von Methylmethacrylat in Anwesenheit von feinteiligen Siliziumdioxid- bzw. Aluminiumteilchen. Gute Ausbeuten bei der Verkapselung der anorganischen Teilchen werden erhalten, wenn die Endgruppen der Polymerketten und die anorganischen Teilchen entgegengesetzte La- 40 dungen aufweisen.

Die EP-A 572 128 betrifft ein Herstellungsverfahren von Kompositpartikeln, bei dem die anorganischen Teilchen in wäßrigem Medium bei 45 einem bestimmten pH-Wert mit einer organischen Polysäure oder deren Salz behandelt werden und die daran anschließend durchgeführte radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation von

ethylenisch ungesättigten Monomeren bei einem pH-Wert < 9 erfolgt.

Bourgeat-Lami et al. (siehe Die Angewandte Makromolekulare Chemie 5 1996, 242, Seiten 105 bis 122) beschreiben die durch radikalisch wäßrige Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat in Gegenwart funktionalisierter und nicht funktionalisierter Siliziumdioxidteilchen zugänglichen Reaktionsprodukte. In den Polymerisationsexperimenten wurden generell anionisch geladene Siliziumdioxidteilchen, das nichtionische Nonylphenolethoxylat NP30 und das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgatoren und Kaliumperoxodisulfat als radikalischer Polymerisationsinitiator verwendet. Die Autoren beschreiben die angefallenen Reaktionsprodukte als Aggregate, die mehr als ein Siliziumdioxidteilchen enthalten 10 oder als Polymercluster, die sich auf der Siliziumdioxidoberfläche bilden.

Paulke et al. (siehe Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of 20 Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, New York, 1997) beschreiben drei prinzipielle Syntheserouten zur Herstellung von wäßrigen eisenoxidhaltigen Polymerdispersionen. Aufgrund unzureichender Stabilität der wäßrigen Feststoffdispersion ist für alle Syntheserouten die Verwendung von frisch gefälltem Eisen-(II/III)-oxid-Hydrat unabdingbare Voraussetzung. In Anwesenheit dieses frisch gefällten Eisen(II/III)-oxid-Hydrats erfolgt in der ersten Syntheseroute die radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation von Styrol mit SDS als Emulgator und Kaliumperoxodisulfat als Polymerisationsinitiator. In der von 30 den Autoren favorisierten zweiten Syntheseroute wird Styrol und Methacrylsäure in Anwesenheit des frisch gefällten Eisen(II/III)-oxid-Hydrats, des Emulgators N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid (CTAB) und spezieller oberflächenaktiver Polymerisationsinitiatoren (PEGA 600) in methanolisch/wäßrigem Medium polymerisiert. In der dritten Syntheseroute werden Ethanol und Methoxyethanol als Polymerisationsmedium, Hydroxypropylcellulose als Emulgator, Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator und eine spezielle Eisen-(II/III)-oxid/Styrol-Mischung zur Herstellung von eisenoxidhaltigen Polymerdispersionen verwendet.

40 In der japanischen Offenlegungsschrift JP 11-209622 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kern/Schale-Partikel offenbart, welche einen Kern aus einem Siliziumdioxidteilchen und eine Polymer-schale aufweisen. Die Herstellung der Kern/Schale-Partikel erfolgt dergestalt, daß die in wässrigem Medium kolloidal vorliegenden Siliziumdioxidteilchen mit einem kationischen Vinylmonomeren oder einem kationischen Radikalinitiator vorbehandelt wer-

den und daran anschließend eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Monomeren erfolgt.

- 5 Armes et al. (siehe Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, Seiten 408 bis 410) beschreiben die Herstellung von Siliziumdioxid-Kompositpartikeln, welche in einer emulgatorfreien, radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation bei einem pH-Wert von 10 mit speziellen olefinisch ungesättigten Monomeren in Anwesen-
- 10 heit von dispergierten Siliziumdioxidteilchen zugänglich sind. Als Voraussetzung zur Ausbildung von siliziumdioxidhaltenden Polymerisatpartikeln wird eine starke Säure/Base-Wechselwirkung zwischen dem gebildeten Polymeren und den verwendeten sauren Siliziumdioxidteilchen postuliert. Siliziumdioxidhaltende Poly-
- 15 merisatpartikel wurden mit Poly-4-vinylpyridin und Copolymeren von Styrol bzw. Methylmethacrylat mit 4-Vinylpyridin erhalten. Als geringstmöglicher Gehalt von 4-Vinylpyridin in Methylmethacrylat- bzw. Styrol-Monomerenmischungen, welche zur Ausbildung von siliziumdioxidhaltenden Kompositpartikeln befähigt sind,
- 20 wurden 4 bis 10 mol-% genannt.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 19942777.1 wird ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Kompositpartikeldispersionen beschrieben, bei dem

25 die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen und die bei der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation eingesetzten radikalerzeugenden und/oder dispergierend wirkenden Komponenten entgegengesetzte Ladungen aufweisen.

- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, angesichts des vorstehenden Standes der Technik ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln nach der Methode der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der bekann-
- 35 ten Verfahren nicht oder nur im verminderten Umfang aufweist und Kompositpartikel mit einem ausgewogenen Profil guter Anwendungseigenschaften liefert.

- Demgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dis-
- 40 persion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebauten Kompositpartikeln zur Verfügung gestellt, bei dem ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines
- 45 dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radika-

lisch wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 a) eine stabile wäßrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion des wenigstens einen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten  
10 Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen,
- 15 b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wäßrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen
- 20 und
- c) das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren  $> 0$  und  $\leq 4$  Gew.-%, bezogen seine Gesamtmenge, wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer A enthält, das entweder
- 25 - wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion enthält, wenn die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs unter den  
30 vorgenannten Bedingungen eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen aufweisen,
- oder
- 35 - wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthält, wenn die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs unter den vorgenannten Bedingungen  
40 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle diejenigen feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, welche stabile wäßrige  
45 Dispersionen ausbilden, die bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion des wenigstens einen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstel-

lung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthalten und deren dispergierten Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen und darüber hinaus bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen.

- Die quantitative Bestimmung der Anfangsfeststoffkonzentration und der Feststoffkonzentration nach einer Stunde sowie die Ermittlung der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser kann beispielsweise über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge erfolgen (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175).
- 20 Als erfindungsgemäß einsetzbare feinteilige anorganische Feststoffe sind Metalle, Metallverbindungen, wie Metalloxide und Metallsalze aber auch Halbmetall- und Nichtmetallverbindungen geeignet. Als feinteilige Metallpulver können Edelmetallkolloide, wie beispielsweise Palladium, Silber, Ruthenium, Platin, Gold und Rhodium sowie diese enthaltende Legierungen eingesetzt werden.
- 25 Als feinteilige Metalloxide beispielhaft genannt seien Titandioxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Hombitec<sup>®</sup>-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Zirkonium-(IV)-oxid, Zinn-(II)-oxid, Zinn-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> SN-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Aluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> AL-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Bariumoxid, Magnesiumoxid, verschiedene Eisenoxide, wie Eisen-(II)-oxid (Wuestit), Eisen-(III)-oxid (Hämatit) und Eisen-(II/III)-oxid (Magnetit), Chrom-(III)-oxid, Antimon-(III)-oxid, Wismut-(III)-oxid, Zinkoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Sachtotec<sup>®</sup>-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Nickel-(II)-oxid, Nickel-(III)-oxid, Cobalt-(II)-oxid, Cobalt-(III)-oxid, Kupfer-(II)-oxid, Yttrium-(III)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> YTTRIA-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Cer-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol<sup>®</sup> CEO2-Marken der Fa. Akzo-Nobel) amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen sowie deren Hydroxyoxide, wie beispielsweise Hydroxytitan-(IV)-oxid, Hydroxyzirkonium-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Disperal<sup>®</sup>-Marken der Fa. Condea-Chemie GmbH) und Hydroxyeisen-(III)-oxid amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen. Folgende

amorphen und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegenden Metallsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell einsetzbar: Sulfide, wie Eisen-(II)-sulfid, Eisen-(III)-sulfid, Eisen-(II)-disulfid (Pyrit), Zinn-(II)-sulfid, 5 Zinn-(IV)-sulfid, Quecksilber-(II)-sulfid, Cadmium-(II)-sulfid, Zinksulfid, Kupfer-(II)-sulfid, Silbersulfid, Nickel-(II)-sulfid, Cobalt-(II)-sulfid, Cobalt-(III)-sulfid, Mangan-(II)-sulfid, Chrom-(III)-sulfid, Titan-(II)-sulfid, Titan-(III)-sulfid, Titan-(IV)-sulfid, Zirkon-(IV)-sulfid, Antimon-(III)-sulfid, Wis- 10 mut-(III)-sulfid, Hydroxide, wie Zinn-(II)-hydroxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Zinkhydroxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid, Sulfate, wie Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Blei-(IV)-sulfat, Carbonate, wie Lithiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbo- 15 nat, Zinkcarbonat, Zirkonium-(IV)-carbonat, Eisen-(II)-carbonat, Eisen-(III)-carbonat, Orthophosphate, wie Lithiumorthophosphat, Calciumorthophosphat, Zinkorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Aluminiumorthophosphat, Zinn-(III)-orthophosphat, Eisen-(II)-orthophosphat, Eisen-(III)-orthophosphat, Metaphosphate, wie Lithi- 20 ummetaphosphat, Calciummetaphosphat, Aluminiummetaphosphat, Pyrophosphate, wie Magnesiumpyrophosphat, Calciumpyrophosphat, Zinkpyrophosphat, Eisen-(III)-pyrophosphat, Zinn-(II)-pyrophosphat, Ammoniumphosphate, wie Magnesiumammoniumphosphat, Zinkammoniumphosphat, Hydroxylapatit  $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$ , Orthosilikate, wie Li- 25 thiumorthosilikat, Calcium-/Magnesiumorthosilikat, Aluminiumorthosilikat, Eisen-(II)-orthosilikat, Eisen-(III)-orthosilikat, Magnesiumorthosilikat, Zinkorthosilikat, Zirkonium-(III)-orthosilikat, Zirkonium-(IV)-orthosilikat, Metasilikate, wie Lithiummetasilikat, Calcium-/Magnesiummetasilikat, Calciummetasilikat, 30 Magnesiummetasilikat, Zinkmetasilikat, Schichtsilikate, wie Natriumaluminiumsilikat und Natriummagnesiumsilikat insbesondere in spontan delaminierender Form, wie beispielsweise Optigel® SH (Marke der Südchemie AG), Saponit® SKS-20 und Hektorit® SKS 21 (Marken der Hoechst AG) sowie Laponite® RD und Laponite® GS (Mar- 35 ken der Laporte Industries Ltd.), Aluminate, wie Lithiumaluminat, Calciumaluminat, Zinkaluminat, Borate, wie Magnesiummetaborat, Magnesiumorthoborat, Oxalate, wie Calciumoxalat, Zirkonium-(IV)-oxalat, Magnesiumoxalat, Zinkoxalat, Aluminiumoxalat, Tatrare, wie Calciumtetrat, Acetylacetonate, wie Aluminiumacetyl- 40 acetat, Eisen-(III)-acetylacetonat, Salicylate, wie Aluminiumsalicylat, Citrate, wie Calciumcitrat, Eisen-(II)-citrat, Zinkcitrat, Palmitate, wie Aluminiumpalmitat, Calciumpalmitat, Magnesiumpalmitat, Stearate, wie Aluminiumstearat, Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Laurate, wie Calciumlaurat, Lino- 45 leate, wie Calciumlinoleat, Oleate, wie Calciumoleat, Eisen-(II)-oleat oder Zinkoleat.



Als wesentliche erfindungsgemäß einsetzbare Halbmetallverbindung sei amorphes und/oder in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegendes Siliziumdioxid genannt. Erfindungsgemäß geeignetes Siliziumdioxid ist kommerziell verfügbar und kann beispielsweise  
5 als Aerosil® (Marke der Fa. Degussa AG), Levasil® (Marke der Fa. Bayer AG), Ludox® (Marke der Fa. DuPont), Nyacol® und Bindzil® (Marken der Fa. Akzo-Nobel) und Snowtex® (Marke der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.) bezogen werden. Erfindungsgemäß geeignete Nichtmetallverbindungen sind beispielsweise kolloidal  
10 vorliegender Graphit oder Diamant.

Als wenigstens ein feinteiliger anorganischer Feststoff lassen sich ferner alle vorgenannten Verbindungen einsetzen, deren Oberflächen mit polymeren Verbindungen oder anorganischen Materialien  
15 modifiziert wurden.

Als feinteilige anorganische Feststoffe sind solche besonders geeignet, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C und 1 bar (absolut)  $\leq 1$  g/l, bevorzugt  $\leq 0,1$  g/l und insbesondere  $\leq 0,01$  g/l ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Calciummetaphosphat, Magnesiummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat, Eisen-(II)-oxid,  
20 Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Titandioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid. Insbesondere bevorzugt sind Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Hydroxylapatit und Ti-  
30 tandioxid.

Vorteilhaft können auch die kommerziell verfügbaren Verbindungen der Aerosil®, Levasil®, Ludox®, Nyacol®- und Bindzil®-Marken (Siliziumdioxid), Disperal®-Marken (Hydroxyaluminiumoxid), Nyacol® AL-Marken (Aluminiumoxid), Hombitec®-Marken (Titandioxid),  
35 Nyacol® SN-Marken (Zinn-(IV)-oxid), Nyacol® YTTRIA-Marken (Yttrium-(III)-oxid), Nyacol® CEO2-Marken (Cer-(IV)-oxid) und Sachtotec®-Marken (Zinkoxid) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

40 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren feinteiligen anorganischen Feststoffe sind so beschaffen, daß die im wäßrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von  $\leq 100$  nm aufweisen. Erfolgreich  
45 werden solche feinteiligen anorganischen Feststoffe eingesetzt, deren dispergierte Teilchen einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser  $> 0$  nm aber  $\leq 90$  nm,  $\leq 80$  nm,  $\leq 70$  nm,  $\leq 60$  nm,  $\leq 50$

nm,  $\leq 40$  nm,  $\leq 30$  nm,  $\leq 20$  nm oder  $\leq 10$  nm und alle Werte dazwischen aufweisen. Die Ermittlung der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser kann beispielsweise über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge erfolgen (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175).

10

Die Zugänglichkeit feinteiliger Feststoffe ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und erfolgt beispielsweise durch Fällungsreaktionen oder chemische Reaktionen in der Gasphase (vgl. hierzu E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, Seiten 412 bis 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Seiten 583 bis 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, Seiten 363 bis 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 und R.J. Hunter in Foundations of Colloid Science, Vol. I, Seiten 10 bis 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

20

Die Herstellung der stabilen Feststoffdispersion erfolgt durch Eindispersgieren des feinteiligen anorganischen Feststoffs in das wäßrige Medium. Abhängig vom Herstellweg der feinteiligen anorganischen Feststoffe gelingt dies entweder direkt, beispielsweise beim gefälltem oder pyrogenem Siliziumdioxid, Aluminiumoxid etc. oder durch Zusatz geeigneter Hilfsstoffe, wie beispielsweise Dispersgiermittel.

Erfindungsgemäß werden im Rahmen des vorliegenden Verfahrens Dispersgiermittel mitverwendet, die sowohl die feinteiligen anorganischen Feststoffteilchen als auch die Monomerentröpfchen und die gebildeten Kompositpartikel in der wäßrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wäßrigen Kompositpartikeldispersion gewährleisten. Als Dispersgiermittel kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate,

Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

Weisen die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf, sind erfindungsgemäß neutrale Schutzkolloide, wie beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate sowie anionische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, wie Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 4-Styrolsulfonsäure und/oder Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze sowie Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren hochmolekularer Verbindungen, wie beispielsweise Polystyrol, gut geeignet. Weisen die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen dagegen eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf, sind erfindungsgemäß ebenfalls neutrale Schutzkolloide, wie beispielsweise die bereits vorgenannten Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate, aber auch kationische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, wie beispielsweise die am Stickstoff protonierten und/oder alkylierten Derivate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate, gut geeignet. Prinzipiell können bei dispergierten Feststoffteilchen mit einer elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auch Gemische sich nicht störender neutraler und anionischer Schutzkolloide eingesetzt werden. Entsprechend lassen sich bei Feststoffteilchen mit einer elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auch Gemische sich nicht störender neutraler und kationischer Schutzkolloide verwenden.

Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1500 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was

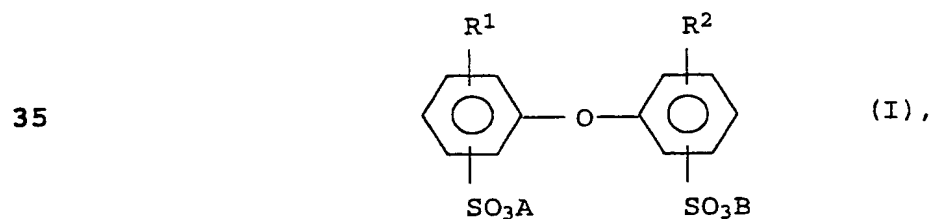
im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationi-

5 sche Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

- 10 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol<sup>®</sup> A-Marken (C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol<sup>®</sup> AO-Marken (C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol<sup>®</sup> AT-Marken (C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>-Fettalkoholethoxilate, EO Grad: 11 bis 80), Lutensol<sup>®</sup> ON-Marken (C<sub>10</sub>-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol<sup>®</sup> TO-Marken (C<sub>13</sub>-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 20) der BASF AG.

- 20 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxilierter Alkylphenole (EO-Grad:
- 25 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>).

- Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen
- 30 der allgemeinen Formel I



- 40 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> H-Atome oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste
- 45 mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder -H, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A und B sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Na-

- trium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natrium,  $R^1$  ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und  $R^2$  ein H-Atom oder  $R^1$  ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.
- 10 Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel eine  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder -Aralkylgruppe- oder einen heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze
- 15 sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielsweise genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethyldiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden
- 20 sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in Mc Cutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

- Da nichtionische Emulgatoren sowohl bei dispergierten Feststoffteilchen einsetzbar sind, die eine elektrophoretischen Mobilität mit positivem oder negativem Vorzeichen aufweisen, sind sie erfindungsgemäß besonders gut geeignet. Bei dispergierten Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit positivem Vorzeichen sind darüber hinaus auch kationische Emulgatoren
- 35 oder Gemische aus sich nicht störenden nichtionischen und kationischen Emulgatoren einsetzbar. In entsprechender Weise eignen sich für die dispergierten Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit negativem Vorzeichen anionische Emulgatoren oder Gemische aus sich nicht störenden nichtionischen und
- 40 anionischen Emulgatoren.

- In der Regel werden 0,05 bis 20 Gew.-%, häufig 0,1 bis 5 Gew.-%, oft 0,2 bis 3 Gew.-% an Dispergiermittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs und dem zur Polymerisation eingesetzten Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, verwendet. Dabei kann die Gesamtmenge des im Verfahren verwendeten wenigstens einen Disper-
- 45

giermittels in der wäßrigen Feststoffdispersion vorgelegt werden. Es ist jedoch auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen Dispergiermittels, in der wäßrigen Feststoffdispersion vorzulegen und die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen Dispergiermittels während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben.

- Erfindungsgemäß sind jedoch nur solche feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, deren wäßrige Feststoffdispersion bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierten Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen. Üblich sind Anfangsfeststoffkonzentrationen  $\leq 60$  Gew.-%. Vorteilhaft können jedoch auch Anfangsfeststoffkonzentrationen  $\leq 55$  Gew.-%,  $\leq 50$  Gew.-%,  $\leq 45$  Gew.-%,  $\leq 40$  Gew.-%,  $\leq 35$  Gew.-%,  $\leq 30$  Gew.-%,  $\leq 25$  Gew.-%,  $\leq 20$  Gew.-%,  $\leq 15$  Gew.-%,  $\leq 10$  Gew.-% sowie  $\geq 2$  Gew.-%,  $\geq 3$  Gew.-%,  $\geq 4$  Gew.-% oder  $\geq 5$  Gew.-% und alle Werte dazwischen, jeweils bezogen auf die wäßrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffs, eingesetzt werden.
- Erfindungswesentlich ist, daß die dispergierten Feststoffteilchen in einer wäßrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen. Unter wäßrigem Reaktionsmedium am Beginn der Emulsionspolymerisation wird in dieser Schrift das wäßrige Reaktionsmedium verstanden, das unmittelbar vor Zugabe des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators vorliegt. Die pH-Wertbestimmung erfolgt bei 20°C und 1 bar (absolut) mit handelsüblichen pH-Meßgeräten. Abhängig vom durchgeführten Verfahren erfolgt die pH-Messung daher an einer wäßrigen Dispersion, welche lediglich den wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff oder zusätzlich das wenigstens eine Dispergiermittel und/oder zusätzlich die zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomeren sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthält.

- Die Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. R.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, Kapitel 8.4, Seiten 241 bis 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 sowie K. Oka und K. Furusawa, in Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, Kapitel 8, Seiten 151 bis 232, Marcel Dekker, New York,

1998). Die elektrophoretische Mobilität der im wäßrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen wird mittels eines handelsüblichen Elektrophoresegeräts, wie beispielsweise dem Zetasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., bei 20°C und 1 bar (absolut) bestimmt. Hierzu wird die wäßrige Feststoffteilchendis-  
5  
persion mit einer pH-neutralen 10 millimolaren (mM) wäßrigen Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit verdünnt, daß die Feststoffteilchen-Konzentration ca. 50 bis 100 mg/l beträgt. Die Einstellung der Meßprobe auf den pH-Wert, den  
10  
das wäßrige Reaktionsmedium am Beginn der Emulsionspolymerisation aufweist, erfolgt mittels der gängigen anorganischen Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natronlauge oder Kalilauge. Die Wanderung der dispergierten Feststoffteilchen im elektrischen Feld  
15  
wird mittels der sogenannten elektrophoretischen Lichtstreuung detektiert (vgl. z.B. B.R. Ware und W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, Seiten 81 bis 85). Dabei wird das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität durch die Wanderungsrichtung der dispergierten Feststoffteilchen definiert, d.h. wandern die dis-  
20  
pergierten Feststoffteilchen zur Kathode, ist deren elektrophoretische Mobilität positiv, wandern sie dagegen zur Anode, ist sie negativ.

Werden oberflächenmodifizierte Feststoffteilchen, wie sie beispielsweise im Stand der Technik beschrieben sind, eingesetzt, so wird die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität mit diesen oberflächenmodifizierten Teilchen durchgeführt. Ist dagegen ein feinteiliger anorganischer Feststoff nur mit Hilfe von Dispergiermitteln dispergierbar, so muß die Bestimmung der elektropho-  
30  
retischen Mobilität mit geeigneten nichtionischen Dispergiermitteln erfolgen, und zwar unabhängig davon, ob im erfindungsgemäßen Verfahren tatsächlich kationische oder anionische Dispergiermittel eingesetzt werden. Dies ist deshalb erforderlich, weil sich die ionischen Dispergiermittel auf den dispergierten Fest-  
35  
stoffteilchen adsorbieren und so deren elektrophoretische Mobilität verändern bzw. umkehren können.

Ein geeigneter Parameter, um die elektrophoretische Mobilität von dispergierten Feststoffteilchen in einem gewissen Umfang zu be-  
40  
einflussen oder einzustellen, ist der pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums. Durch Protonierung bzw. Deprotonierung der dispergierten Feststoffteilchen wird die elektrophoretische Mobilität im sauren pH-Bereich (pH-Wert < 7) in positiver und im alkalischen Bereich (pH-Wert > 7) in negativer Richtung verändert. Ein  
45  
für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneter pH-Bereich ist der, innerhalb dessen sich eine radikalisch initiierte wäßrige Emulsionspolymerisation durchführen läßt. Dieser pH-Bereich liegt in

der Regel bei pH 1 bis 12, häufig bei pH 1,5 bis 11 und oft bei pH 2 bis 10.

Der pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums kann mittels handelsüblicher Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salzsäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natronlauge, eingestellt werden. Häufig ist es günstig, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge der zur pH-Einstellung verwendeten Säure- oder Basenmenge dem wäßrigen Reaktionsmedium vor dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff zugesetzt wird.

Die Durchführung einer radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latexes, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die Patentschrift DE-A 40 03 422]. Sie erfolgt üblicherweise so, daß man die ethylenisch ungesättigten Monomeren, häufig unter Mitverwendung von Dispergiermitteln, in wäßrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Von dieser Verfahrensweise unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren lediglich durch ein zusätzliches Beisein von wenigstens einem feinteiligen anorganischen Feststoff, welcher eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität aufweist sowie von wenigstens einem Monomeren A.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen als ethylenisch ungesättigte Monomere u.a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare nichtionische Monomere in Betracht, wie beispielsweise Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinyl Laurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise



1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C<sub>4</sub>-8-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 86 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen [20°C, 1 bar (absolut)] lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfil-  
mungen der Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, häufig in Mengen von bis zu 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Als Monomere A werden erfindungsgemäß solche ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt, die entweder wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion bzw. wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder

deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten.

- Weisen die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf, werden als Monomere A ethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Säuregruppe eingesetzt, deren Säuregruppe ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und Phosphonsäuregruppe. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie Phosphorsäuremonoester von n-Hydroxyalkylacrylaten und n-Hydroxyalkylmethacrylaten, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester von 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat oder 4-Hydroxybutylmethacrylat. Erfindungsgemäß lassen sich aber auch die Ammonium- und Alkalimetallsalze der vorgenannten wenigstens eine Säuregruppe aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einsetzen. Als Alkalimetall insbesondere bevorzugt ist Natrium und Kalium. Beispiele hierfür sind die Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie die Mono- und Di-Ammonium-, -Natrium- und -Kaliumsalze der Phosphorsäuremonoester von 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat oder 4-Hydroxybutylmethacrylat. Ferner lassen sich Anhydride ethylenisch ungesättigter Säuren, wie beispielsweise das Maleinsäureanhydrid sowie ethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer CH-aciden Funktion, wie beispielsweise 2-(Acetylacetoxy)ethylmethacrylat als Monomer A einsetzen.
- Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure eingesetzt.
- Weisen die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs jedoch eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf, werden als Monomere A ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten.

- Beispiele für Monomere A, die wenigstens eine Aminogruppe enthalten sind 2-Aminoethylacrylat, 2-Aminoethylmethacrylat, 3-Aminopropylacrylat, 3-Aminopropylmethacrylat, 4-Amino-n-butylacrylat, 4-Amino-n-butylmethacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® TBAEMA der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylmethacrylat, 3-(N-Methylamino)propylacrylat, 3-(N-Methylamino)propylmethacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylmethacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylacrylat und 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylmethacrylat.

- Beispiele für Monomere A, die wenigstens eine Amidogruppe enthalten sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-n-Propylacrylamid, N-n-Propylmethacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamid, N,N-Di-n-propylacrylamid, N,N-Di-n-propylmethacrylamid, N,N-Di-iso-propylacrylamid, N,N-Di-iso-propylmethacrylamid, N,N-Di-n-butylacrylamid, N,N-Di-n-butylmethacrylamid, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid, Diacetanacrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid, N-(Diphenylmethyl)acrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, aber auch N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

Beispiele für Monomere A, die wenigstens eine Ureidogruppe enthalten sind N,N'-Divinylethylenharnstoff und 2-(1-Imidazolyl)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® 100 der Fa. Elf Atochem).

5

Beispiele für Monomere A, die wenigstens eine N-heterocyclische Gruppe enthalten sind 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol und N-Vinylcarbazol.

10 Bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt: 2-Vinylpyri-  
din, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl-  
acrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Diethyl-  
amino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat,  
2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylamino-  
15 propyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat.  
Abhängig vom pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums kann ein Teil  
oder die Gesamtmenge der vorgenannten stickstoffhaltigen Monomere  
A in der am Stickstoff protonierten quartären Ammoniumform vor-  
liegen.

20

Als Monomere A, welche am Stickstoff eine quartäre Alkylammoniumstruktur aufweisen, seien beispielhaft genannt 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 der Fa. Elf Atochem),

25 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT MC 75 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-di-n-propylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-di-n-propylammonium)ethylmethacrylat, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT BZ 75 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-di-n-propylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-di-n-propylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-di-n-propylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-di-n-propylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)propylmethacrylatchlorid.

latchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-di-n-propylammonium)propylacrylat-chlorid und 3-(N-Benzyl-N,N-di-n-propylammonium)propylmethacrylatchlorid. Selbstverständlich können an Stelle der genannten Chloride auch die entsprechenden Bromide und Sulfate eingesetzt 5 werden.

Bevorzugt werden 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchlorid und 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid verwendet. 10

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Gemische aus ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt, die, bezogen auf ihre Gesamtmenge, > 0 und < 4 Gew.-%, in der Regel 0,05 bis 3,0 Gew.-%, häufig 0,1 bis 2,5 Gew.-% und oft 0,2 bis 2,0 Gew.-% des wenigstens 15 einen Monomeren A enthalten.

Der Gewichtsanteil des Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs und des Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, beträgt in der Regel zwischen 10 und 99 Gew.-%, häufig zwischen 25 und 90 Gew.-% und oft zwischen 40 und 80 Gew.-%. Erfindungsgemäß kann die Gesamtmenge des Monomerengemisches gemeinsam mit dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff im Reaktionsmedium vorgelegt werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des Monomerengemisches in der wäßrigen Feststoffdispersion vorzulegen und dann während der radikalischen Emulsionspolymerisation die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene 25 Restmenge des Monomerengemisches nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben. 30

Als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator kommen für die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionpolymerisation alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation im Beisein des wenigstens eines feinteiligen anorganischen Feststoffes auszulösen. Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Mentyl- oder Cumylhydroperoxid, sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung 45

finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid (AIBA, entspricht V-50 von Wako Chemicals) Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redoxinitiatorsysteme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehydsulfoxylate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat, Alkalisalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-Ammoniumsulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden. In der Regel beträgt die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomergemisches, 0,1 bis 3 Gew.-%.

Weisen die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf, werden als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator, bevorzugt Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise die Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure sowie Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium verwendet.

Weisen die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf, wird als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator bevorzugt AIBA eingesetzt.

Erfindungsgemäß kann die Gesamtmenge des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators gemeinsam mit dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff im Reaktionsmedium vorgelegt werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators in der wäßrigen Feststoffdispersion vorzulegen und dann während der erfindungsgemäßen radikalischen Emulsionspolymerisation die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben.

Als Reaktionstemperatur für die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation im Beisein des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffes kommt der gesamte Bereich von 0 bis 170°C in Betracht. Dabei werden in der Regel Temperaturen von 50 bis 120°C, häufig 60 bis 110°C und oft  $\geq 70$  bis 100°C angewendet. Die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation kann bei einem Druck kleiner, gleich oder größer 1 bar (absolut) durchgeführt werden, so daß die Polymerisationstemperatur 100°C übersteigen und bis zu 170°C betragen kann. Vorzugsweise werden leichtflüchtige Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere Werte einnehmen. Werden Emulsionspolymerisationen im Unterdruck durchgeführt, werden Drücke von 950 mbar, häufig von 900 mbar und oft 850 mbar (absolut) eingestellt. Vorteilhaft wird die erfindungsgemäße radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation bei 1 bar (absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Das wäßrige Reaktionsmedium kann prinzipiell auch wasserlösliche organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanole, Pentanole, aber auch Aceton etc. umfassen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel durchgeführt.

25

Erfindungswesentlich ist, daß die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffes unter den oben beschriebenen Bedingungen eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität aufweisen. Ist dabei das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität positiv, werden als Monomere A solche ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt, die wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion enthalten. Ist dagegen das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität negativ, werden als Monomere A solche ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder die daraus ableitbaren Ammoniumderivate enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeübt werden, daß man eine stabile wäßrige Dispersion des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs, enthaltend entweder eine Teil- oder die Gesamtmenge des benötigten Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels, des wenigstens einen Polymerisationsinitiators und/oder des Monomerengemisches sowie der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Reaktionsbehälter vorlegt und den Inhalt des Reaktionsbehälters auf Reaktionstemperatur aufheizt. Bei dieser Temperatur werden

unter Rühren die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels, des Monomergemisches sowie der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt und  
5 anschließend gegebenenfalls noch weiter auf Reaktionstemperatur gehalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch so durchgeführt werden, daß man eine stabile wäßrige Dispersion des wenigstens  
10 einen feinteiligen anorganischen Feststoffs, enthaltend entweder eine Teil- oder die Gesamtmenge des benötigten Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels und/oder der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe und gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des Monomergemisches und/oder des wenig-  
15 stens einen Polymerisationsinitiators in einem Reaktionsbehälter vorlegt und den Inhalt des Reaktionsbehälters auf Reaktionstemperatur aufheizt. Bei dieser Temperatur wird unter Rühren die Gesamt- oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des Monomergemisches und/oder des wenigstens einen Polymerisationsinitia-  
20 tors sowie die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels und/oder der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt und anschließend gegebenenfalls weiter auf Reaktionstemperatur gehalten.

25 Die erfindungsgemäß zugänglichen Kompositpartikel besitzen in der Regel Teilchendurchmesser von  $\leq 5000$  nm, häufig  $\leq 1000$  nm und oft  $\leq 400$  nm. Die Bestimmung der Teilchendurchmesser erfolgt üblicherweise durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (vgl. z.B. L. Reimer, Transmission Electron Microscopy,  
30 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989; D.C. Joy, The Basic Principles of EELS in Principles of Analytical Electron Microscopy, herausgegeben von D.C. Joy, A.D. Romig, Jr. und J.I. Goldstein, Plenum Press, New York, 1986; L.C. Sawyer und D.T. Grupp,  
35 Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, 1987).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kompositpartikel können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Häufig werden Kompositpartikel mit himbeerförmigem Aufbau erhalten. Die  
40 erfindungsgemäßen Kompositpartikel können ein oder mehrere der feinteiligen Feststoffteilchen enthalten. Die feinteiligen Feststoffteilchen können vollständig von der Polymermatrix umhüllt sein. Es ist aber auch möglich, daß ein Teil der feinteiligen Feststoffteilchen von der Polymermatrix umhüllt ist, während ein  
45 anderer Teil auf der Oberfläche der Polymermatrix angeordnet ist. Selbstverständlich ist es auch möglich, daß ein Großteil der feinteiligen Feststoffteilchen auf der Oberfläche der Polymerma-



- trix gebunden ist. Bevorzugt sind  $\geq 50$  Gew.-% oder  $\geq 60$  Gew.-%, häufig  $\geq 70$  Gew.-% oder  $\geq 80$  Gew.-% und oft  $\geq 85$  Gew.-% oder  $\geq 90$  Gew.-% der feinteiligen Feststoffteilchen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der in den Kompositpartikeln enthaltenen
- 5 feinteiligen Feststoffteilchen, auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden. Zu beachten ist, daß es in Einzelfällen, abhängig von der Feststoffkonzentration der dispergierten Kompositpartikel, auch zu einer geringen Teilagglomeration der Kompositpartikel kommen kann.
- 10 Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion in der wäßrigen Dispersion der Kompositpartikel verbliebenen Monomerenrestmengen durch Dampf- und/oder Inertgasstrippung und/oder durch chemische Desodorierung, wie sie bei-
- 15 spielsweise in den Schriften DE-A 4 419 518, EP-A 767 180 oder DE-A 3 834 734 beschrieben sind, entfernt werden, ohne daß sich die Eigenschaften der wäßrigen Kompositpartikeldispersion nachteilig verändern.
- 20 Wäßrige Dispersionen von Kompositpartikeln, welche nach dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, eignen sich als Rohstoffe zur Herstellung von Klebstoffen, wie beispielsweise Haftklebstoffen, Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, Bindemitteln, wie beispielsweise für die Papierstreicherei, Dispersionsfarben oder für Druckfarben und Drucklacke zum
- 25 Bedrucken von Kunststofffolien, zur Herstellung von Vliesstoffen sowie zur Herstellung von Schutzschichten und Wasserdampfsperren, wie beispielsweise bei der Grundierung. Ferner lassen sich die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kompositpartikeldispersionen auch zur Modifizierung von Zement- und Mörtelformulierungen nutzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kompositpartikel lassen sich prinzipiell auch in der medizinischen Diagnostik sowie in anderen medizinischen Anwendungen einsetzen (vgl. z.B. K. Mosbach und L. Andersson, Nature,
- 30 1977, 270, Seiten 259 bis 261; P.L. Kronick, Science 1978, 200, Seiten 1074 bis 1076; US-A 4,157,323). Darüber hinaus lassen sich die Kompositpartikel auch als Katalysatoren in verschiedenen wäßrigen Dispersionssystemen einsetzen.
- 40 Auch sei festgehalten, daß die erfindungsgemäß erhältlichen wäßrigen Dispersionen von Kompositpartikeln in einfacher Weise zu redispergierbaren Kompositpartikelpulvern trockenbar sind (z.B. Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung). Dies gilt insbesondere dann, wenn die Glasübergangstemperatur der Polymermatrix der er-
- 45 findungsgemäß zugänglichen Kompositpartikel  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $\geq 60^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $\geq 70^{\circ}\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt  $\geq 80^{\circ}\text{C}$  und insbesondere bevorzugt  $\geq 90^{\circ}\text{C}$  bzw.  $\geq 100^{\circ}\text{C}$  beträgt. Die Kompo-

sitpartikelpulver eignen sich als u.a. als Additive für Kunststoffe, Komponenten für Tonerformulierungen oder Zusatzstoffe in elektrophotographischen Anwendungen.

## 5 Beispiele

Für die folgenden Beispiele wurde als feinteiliger anorganischer Feststoff Siliziumdioxid, Yttrium-(III)-oxid und Cer-(IV)-oxid verwendet. Exemplarisch wurden die kommerziell verfügbaren Siliziumdioxidsole Nyacol<sup>®</sup> 2040 (20 nm) und Nyacol<sup>®</sup> 830 (10 nm) der Firma Akzo-Nobel sowie Ludox<sup>®</sup> HS30 (12 nm) der Firma Dupont eingesetzt. Ebenfalls eingesetzt wurden Nyacol<sup>®</sup> YTTRIA [Yttrium-(III)-oxid] (10 nm) und Nyacol<sup>®</sup> CEO2 {ACT} [Cer-(IV)-oxid] (10 bis 20 nm). Die in runden Klammern angegebenen Werte entsprechen den Durchmessern der jeweiligen anorganischen Feststoffteilchen nach Herstellerangaben.

Die in den Beispielen verwendeten Feststoffdispersionen erfüllten alle an sie gestellten Forderungen, nämlich, daß sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion des Feststoffes, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthielten und deren dispergierte Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufwiesen und darüber hinaus die dispergierten anorganischen Feststoffteilchen in einer wäßrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wäßrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entsprach, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigten.

30

### 1. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischem Rührer sowie einer Dosiervorrichtung, wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 80 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 0,04 g 1 M Natronlauge vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol<sup>®</sup> 2040 zugegeben. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 75°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 10.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 10 g Styrol, 10 g n-Butylacrylat, 0,19 g 1 M Natronlauge, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol<sup>®</sup> AT18 (Marke der BASF AG, C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>-Fettalkoholethoxilat mit 18 Ethylen-

oxid-Einheiten) und 0,25 g Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 (80 gew.-%ige wäßrige Lösung von 2-(N,N,N-Trimethylammonium) ethylacrylatchlorid) her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,23 g Ammoniumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und 5 sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reakti- 10 onstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

15 Die so erhaltene wäßrige Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen, der mit 20 entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von etwa 0,01 Gew.-% verdünnten wäßrigen Kompositpartikeldispersion, mit einem Zeiss 902-Gerät der Fa. Zeiss wiesen himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 250 nm auf. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

25 Durch Zentrifugieren der Kompositpartikeldispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) wurde vollständige Sedimentation der dispergierten Partikel erzielt. In der überstehenden wasserklaren Lösung ließen sich durch transmissionselektronenmi- 30 kroskopische Untersuchungen keine Siliziumdioxidteilchen nachweisen.

Die Vorzeichenbestimmung der elektrophoretischen Mobilität erfolgte bei den feinteiligen anorganischen Feststoffen generell 35 mittels des Zetasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., Großbritannien. Hierzu verdünnte man die feinteilige anorganische Feststoffdispersion mit wäßriger pH-neutraler 10 mM Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit, daß deren Feststoffteilchenkonzentration zwischen 50 und 100 mg pro Liter lag. 40 Mittels verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge stellte man den pH-Wert ein, den das wäßrige Reaktionsmedium unmittelbar vor Zugabe des Polymerisationsinitiators aufwies.

Mittels 1 M Natronlauge stellte man bei der auf 60 mg/l Silizium- 45 dioxidfeststoffgehalt verdünnten Nyacol® 2040-Dispersion einen pH-Wert von 10 ein. Die elektrophoretische Mobilität der Silizi-

umdioxidteilchen in Nyacol® 2040 wies dabei ein negatives Vorzeichen auf.

Der Feststoffgehalt wurde generell bestimmt, indem ca. 1 g der  
5 Kompositpartikeldispersion in einem offenen Aluminiumtiegel mit  
einem Innendurchmesser von ca. 3 cm in einem Trockenschrank  
2 Stunden bei 150°C getrocknet wurde. Zur Bestimmung des Fest-  
stoffgehalts wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt  
und der entsprechende Mittelwert gebildet.

10

#### 1. Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von  
0,25 g Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 0,25 g entionisiertes und sauer-  
15 stofffreies Wasser eingesetzt wurde.

Die gebildete Partikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von  
11,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Partikel-  
dispersion, auf. Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mit-  
20 tels transmissionselektronenmikroskopischer Messungen untersucht.  
Himbeerförmige Kompositpartikel waren nicht nachweisbar.

Durch Zentrifugieren der trüben Dispersion (3000 Umdrehungen pro  
Minute, Dauer 20 Minuten) konnte keine Sedimentation der disper-  
25 gierten Partikel erreicht werden.

#### 2. Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von  
30 0,25 g Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 0,2 g des Natriumsalzes der  
4-Styrolsulfonsäure verwendet wurde.

Die gebildete Partikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von  
11,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Partikel-  
35 dispersion, auf. Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mit-  
tels transmissionselektronenmikroskopische Messungen untersucht.  
Himbeerförmige Kompositpartikel waren nicht nachweisbar.

Durch Zentrifugieren der trüben Dispersion (3000 Umdrehungen pro  
40 Minute, Dauer 20 Minuten) konnte keine Sedimentation der disper-  
gierten Partikel erreicht werden.

#### 2. Beispiel

45 In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre  
bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstoff-  
freies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rüh-

ren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 1,62 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt worden war, 5 auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 75°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 10 g 10 Styrol, 10 g n-Butylacrylat, 80 g entionisiertem und sauerstoff-freiem Wasser, 0,44 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Dowfax® 2A1 sowie 0,2 g 4-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,23 g Ammoniumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zu- 15 lauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reakti- 20 onstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsge-misch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

25 Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoff-gehalt von 11,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von him-beerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 200 bis 300 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopi- 30 scher Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Siliziumdioxidteilchen von Nyacol® 2040 wiesen bei einem pH-Wert von 2,5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem 35 Vorzeichen auf.

Durch Zentrifugieren der Kompositpartikeldispersion (3000 Umdre-hungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) wurde vollständige Sedimen-tation der dispergierten Partikel erzielt. In der überstehenden 40 wasserklaren Lösung ließen sich durch transmissionselektronenmi-kroskopische Untersuchungen praktisch keine Siliziumdioxidteil-chen nachweisen.

### 3. Vergleichsbeispiel

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,2 g 4-Vinylpyridin 0,2 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser eingesetzt wurden.

Die gebildete Partikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Partikeldispersion, auf. Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mittels transmissionselektronenmikroskopische Messungen untersucht. Himbeerförmige Kompositpartikel waren nicht nachweisbar.

Durch Zentrifugieren der trüben Dispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) konnte keine Sedimentation der dispergierten Partikel erreicht werden.

### 4. Vergleichsbeispiel

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,2 g 4-Vinylpyridin 0,2 g des Natriumsalzes der 4-Styrolsulfonsäure eingesetzt wurde.

Die gebildete Partikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Partikeldispersion, auf. Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mittels transmissionselektronenmikroskopische Messungen untersucht. Himbeerförmige Kompositpartikel waren nicht nachweisbar.

Durch Zentrifugieren der trüben Dispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) konnte keine Sedimentation der dispergierten Partikel erreicht werden.

### 3. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20 °C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 1,62 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 75°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 10 g Styrol, 10 g n-Butylacrylat, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nicht-ionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,05 g 4-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,23 g Ammoniumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 220 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

#### 25 4. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 0,5 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 ein und füllte sie mit entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 7.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,2 g 4-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 5 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 140 bis 220 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Siliziumdioxidteilchen von Nyacol® 2040 wiesen bei einem pH-Wert von 7 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

20

#### 5. Beispiel

Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das wäßrige Reaktionsmedium auf einen pH-Wert von 5 eingestellt wurde.

25

Für die Herstellung der Vorlage wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 1,0 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 5.

35

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 170 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

45



Die Siliziumdioxidteilchen von Nyacol<sup>®</sup> 2040 wiesen bei einem pH-Wert von 5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

## 5 6. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstoff-freies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rüh-  
10 ren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol<sup>®</sup> 2040 zugegeben. An-schließend stellte man die wäßrige Phase mit 1,62 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach  
15 heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 20 g  
20 Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 2 g ei-ner 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol<sup>®</sup> AT18 sowie 0,2 g 2-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zu-  
25 lauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reak-  
30 tionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zu-lauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reakti-onsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

35 Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoff-gehalt von 10,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von him-beerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 140 bis 180 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopi-  
40 scher Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

## 7. Beispiel

Beispiel 6 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß zur Herstellung von Zulauf 1 anstelle von 0,2 g 2-Vinylpyridin 0,2 g Norsocryl®  
5 MADAME [2-(N,N-(Dimethylamino)ethylmethacrylat)] verwendet wurden.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
10 wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 170 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

15

## 8. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstoff-  
20 freies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 1,62 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen  
25 pH-Wert von 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

30 Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 10 g Styrol, 10 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,05 g 4-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Na-  
35 triumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich  
40 beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

45

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 300 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

#### 9. Beispiel

10

Beispiel 8 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß zur Herstellung von Zulauf 1 anstelle von 10 g Styrol 10 g Methylmethacrylat verwendet wurden.

15 Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 220 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

#### 10. Beispiel

25 Beispiel 9 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß zur Herstellung von Zulauf 1 anstelle von 10 g 2-Ethylhexylacrylat 10 g n-Butylacrylat verwendet wurden.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 220 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

#### 11. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 40 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 40 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 3,99 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von

85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 20 g n-Butylacrylat, 60 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 2 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nicht-ionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,1 g 4-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,9 g Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 22,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 120 bis 300 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

## 12. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 15 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 73,5 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 8,24 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 34,3 g Styrol, 34,3 g n-Butylacrylat, 31,4 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 3,43 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,1 g 4-Vinylpyridin her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 1,54 g Na-

triumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf 10 Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 37,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 120 bis 240 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

#### 20 13. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 50 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 26,7 g Nyacol® 830 (mit einem Siliziumdioxidfeststoffgehalt von 30 Gew.-%) zugegeben. Anschließend stellte man die wäßrige Phase mit 4,06 g 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Anschließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85 °C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 2 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,2 g Norsocryl® MADAME her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsge-

misch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoff-  
5 gehalt von 12,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von him-  
beerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa  
160 bis 200 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopi-  
scher Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen  
10 ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Siliziumdioxidteilchen von Nyacol® 830 wiesen bei einem  
pH-Wert von 2,5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem  
Vorzeichen auf.

15

#### 14. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre  
bei 20°C und 1 bar (absolut) 50 g entionisiertes und sauerstoff-  
20 freies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rüh-  
ren (250 Umdrehungen pro Minute) 26,7 g Ludox® HS30 (mit einem  
Siliziumdioxidfeststoffgehalt von 30 Gew.-%) zugegeben. Anschlie-  
ßend stellte man die wäßrige Phase mit 1,88 g 1 M Salzsäure auf  
einen pH-Wert von 2,5 ein und füllte sie mit entionisiertem und  
25 sauerstofffreiem Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert  
von 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Anschließend  
heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von  
85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtem-  
peratur, betrug 2,5.

30

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 10 g  
Styrol, 10 g n-Butylacrylat, 80 g entionisiertem und sauerstoff-  
freiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nicht-  
ionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,05 g 4-Vinylpyridin  
35 her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Natriumper-  
oxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser  
hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g  
40 von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich  
beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reakti-  
onstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf  
2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsge-  
misch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf  
45 Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 9,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 200 nm wurde  
5 mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Siliziumdioxidteilchen von Ludox® HS30 wiesen bei einem  
10 pH-Wert von 2,5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

#### 15. Beispiel

15 In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 0,01 g 1 M Salzsäure vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 40 g Nyacol® CEO2 {ACT} (mit einem Cer-(IV)-oxidfeststoffgehalt von 20 Gew.-%) zugegeben. An-  
20 schließend heizte man auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 3.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 20 g  
25 Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol® AT18 sowie 0,2 g des Natriumsalzes der 4-Styrolsulfonsäure her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g AIBA und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt  
30 (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reak-  
35 tionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

40 Einen Feststoffgehalt von 11,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, wies die so zugeängliche Kompositpartikeldispersion auf. Durch transmissionselektronenmikroskopische Messungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 200 bis 400 nm nachgewiesen.  
45 Freie Cer-(IV)-oxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Die Cer-(IV)-oxidteilchen von Nyacol® CEO2 {ACT} wiesen bei einem pH-Wert von 3 eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf.

- 5 Durch Zentrifugieren der Kompositpartikeldispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) wurde vollständige Sedimentation der dispergierten Partikel erzielt.

#### 5. Vergleichsbeispiel

10

Beispiel 15 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung von Zulauf 1 anstelle von 0,2 g des Natriumsalzes der 4-Styrolsulfonsäure 0,25 g Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 eingesetzt wurde.

15

Die gebildete Partikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Partikeldispersion, auf. Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mittels transmissionselektronenmikroskopische Messungen untersucht.

- 20 Himbeerförmige Kompositpartikel waren nicht nachweisbar.

Durch Zentrifugieren der trüben Dispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) konnte keine Sedimentation der dispergierten Partikel erreicht werden.

25

#### 16. Beispiel

In einem 500 ml Vierhalskolben wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 42,9 g entionisiertes und sauerstoff-

30 freies Wasser vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 57,1 g Nyacol® YTTRIA (mit einem Yttrium-(III)-oxidfeststoffgehalt von 14 Gew.-%) zugegeben. Anschließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wäßrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, be-

- 35 trug 7,2.

Parallel stellte man eine wäßrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser, 1 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des nichtionischen Emulgators

40 Lutensol® AT18 sowie 0,2 g Methylacrylsäure her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g AIBA und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

- Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g
- 45 von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf



2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

- 5 Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 13,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Durch transmissionselektronenmikroskopische Messungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 90 nm nachgewiesen. Freie Yttrium-(III)-oxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Die Yttrium-(III)-oxidteilchen von Nyacol® YTTRIA wiesen bei einem pH-Wert von 7,2 eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von aus  
5 Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufge-  
bauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem ein Gemisch aus  
ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßrigem Medium dis-  
pers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Po-  
10 lymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers  
verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenig-  
stens eines Dispergiermittels nach der Methode der radika-  
lisch wäßrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird,  
dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 a) eine stabile wäßrige Dispersion des wenigstens einen an-  
organischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch  
charakterisiert ist, daß sie bei einer Anfangsfeststoff-  
konzentration von  $\geq 1$  Gew.-%, bezogen auf die wäßrige  
Dispersion des wenigstens einen Feststoffs, noch eine  
20 Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ur-  
sprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter  
Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen ei-  
nen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen,
- 25 b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen  
anorganischen Feststoffs in einer wäßrigen Standardkali-  
umchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des  
wäßrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolyme-  
risation entspricht, eine von Null verschiedene elektro-  
30 phoretische Mobilität zeigen
- und
- 35 c) das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren  $> 0$   
und  $\leq 4$  Gew.-%, bezogen auf seine Gesamtmenge, wenigstens  
ein ethylenisch ungesättigtes Monomer A enthält, das ent-  
weder
- 40 - wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes  
Anion enthält, wenn die dispergierten Feststoffteilchen  
des wenigstens einen anorganischen Feststoffs unter den  
vorgenannten Bedingungen eine elektrophoretische Mobili-  
tät mit positivem Vorzeichen aufweisen,
- 45 oder

- 5       -       wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthält, wenn die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs unter den vorgenannten Bedingungen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen.
- 10       2.       Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine anorganische Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Calciummetaphosphat, 15       Magnesiummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Titandioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid.
- 20       3.       Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine anorganische Feststoff in Wasser bei 20°C und 1 bar (absolut) eine Löslichkeit  $\leq 1$  g/l Wasser aufweist.
- 25       4.       Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Dispergiermittel ein Emulgator ist.
- 30       5.       Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Monomer A wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion enthält, welche aus der Gruppe umfassend die Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und Phosphonsäuregruppe ausgewählt ist.
- 35       6.       Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Monomer A ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und 40       Vinylphosphonsäure.
- 45       7.       Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Monomer A ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Diethyl-

- amino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat sowie 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylat-chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchlorid und 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine radikalische Polymerisationsinitiator 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid ist.
- 10
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine radikalische Polymerisationsinitiator aus der Gruppe umfassend Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat ausgewählt ist.
- 15
10. Wässrige Dispersion von Kompositpartikeln, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 20
11. Wässrige Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß  $\geq 50$  Gew.-% der feinteiligen Feststoffteilchen, bezogen auf die Gesamtmenge der in den Kompositpartikeln enthaltenen feinteiligen Feststoffteilchen, auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden sind.
- 25
12. Verwendung einer wäßrigen Dispersion von Kompositpartikeln gemäß Anspruch 10 oder 11, als Klebstoff, als Bindemittel, zur Herstellung einer Schutzschicht, zur Modifizierung von Zement- und Mörtelformulierungen oder in der medizinischen Diagnostik.
- 30
13. Kompositpartikelpulver, erhältlich durch Trocknung einer wäßrigen Dispersion von Kompositpartikeln gemäß Anspruch 10 oder 11.
- 35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No.  
PCT/EP 00/09915

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F292/00 C08F2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 572 128 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 1 December 1993 (1993-12-01) cited in the application the whole document	1-13
X	EP 0 606 930 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 20 July 1994 (1994-07-20) the whole document	1-13
X	US 4 421 660 A (SOLC NEE HAJNA JITKA) 20 December 1983 (1983-12-20) cited in the application the whole document	1-13
X	US 4 609 608 A (SOLC JITKA) 2 September 1986 (1986-09-02) the whole document	1-13
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/09915

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26 August 1986 (1986-08-26) the whole document	1-13
X	GB 2 250 020 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 27 May 1992 (1992-05-27) the whole document	1-13
X	US 5 431 956 A (ROBB JOHN ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) the whole document	1-13
X	US 5 750 618 A (BROSS HERMANN-JOSEF ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) the whole document	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/09915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0572128 A	01-12-1993	AT 168128 T	15-07-1998
		AU 3848093 A	02-12-1993
		BR 9302082 A	01-03-1994
		CA 2095738 A	30-11-1993
		DE 69319500 D	13-08-1998
		DE 69319500 T	12-11-1998
		DK 572128 T	26-10-1998
		ES 2118191 T	16-09-1998
		FI 932463 A	30-11-1993
		GB 2267286 A, B	01-12-1993
		JP 6049109 A	22-02-1994
		MX 9303185 A	01-11-1993
		NO 931903 A	30-11-1993
		NZ 247717 A	22-12-1994
		US 5431956 A	11-07-1995
		ZA 9303640 A	21-12-1993
EP 0606930 A	20-07-1994	JP 1973293 C	27-09-1995
		JP 2147602 A	06-06-1990
		JP 6099491 B	07-12-1994
		JP 2047326 C	25-04-1996
		JP 2148046 A	06-06-1990
		JP 7069635 B	31-07-1995
		DE 68924579 D	23-11-1995
		DE 68924579 T	28-03-1996
		DE 68928351 D	30-10-1997
		DE 68928351 T	09-04-1998
		EP 0371811 A	06-06-1990
		JP 3220203 A	27-09-1991
		US 5104764 A	14-04-1992
US 4421660 A	20-12-1983	AU 551755 B	08-05-1986
		AU 7817081 A	24-06-1982
		BR 8108203 A	05-10-1982
		CA 1188017 A	28-05-1985
		DE 3172083 D	03-10-1985
		EP 0054832 A	30-06-1982
		JP 1695479 C	17-09-1992
		JP 3057921 B	03-09-1991
		JP 57125203 A	04-08-1982
		US 4609608 A	02-09-1986
US 4609608 A	02-09-1986	US 4421660 A	20-12-1983
		AU 551755 B	08-05-1986
		AU 7817081 A	24-06-1982
		BR 8108203 A	05-10-1982
		CA 1188017 A	28-05-1985
		DE 3172083 D	03-10-1985
		EP 0054832 A	30-06-1982
		JP 1695479 C	17-09-1992
		JP 3057921 B	03-09-1991
		JP 57125203 A	04-08-1982
US 4608401 A	26-08-1986	AU 1861783 A	08-03-1984
		AU 576513 B	01-09-1988
		BR 8304723 A	10-04-1984
		CA 1255031 A	30-05-1989
		EP 0104498 A	04-04-1984

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09915

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4608401	A		US RE34145 E	15-12-1992
			US 4771086 A	13-09-1988
			AU 3207284 A	05-09-1985
			CA 1255032 A	30-05-1989
			EP 0154739 A	18-09-1985
			JP 60203673 A	15-10-1985
GB 2250020	A	27-05-1992	NONE	
US 5431956	A	11-07-1995	AT 168128 T	15-07-1998
			AU 3848093 A	02-12-1993
			BR 9302082 A	01-03-1994
			CA 2095738 A	30-11-1993
			DE 69319500 D	13-08-1998
			DE 69319500 T	12-11-1998
			DK 572128 T	26-10-1998
			EP 0572128 A	01-12-1993
			ES 2118191 T	16-09-1998
			FI 932463 A	30-11-1993
			GB 2267286 A,B	01-12-1993
			JP 6049109 A	22-02-1994
			MX 9303185 A	01-11-1993
			NO 931903 A	30-11-1993
			NZ 247717 A	22-12-1994
			ZA 9303640 A	21-12-1993
US 5750618	A	12-05-1998	CA 2198447 A	29-08-1997
			DE 19649331 A	04-09-1997
			DE 59700321 D	16-09-1999
			EP 0792891 A	03-09-1997
			ES 2137031 T	01-12-1999
			JP 9235306 A	09-09-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/E 00/09915

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F292/00 C08F2/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 572 128 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
X	EP 0 606 930 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 20. Juli 1994 (1994-07-20) das ganze Dokument	1-13
X	US 4 421 660 A (SOLC NEE HAJNA JITKA) 20. Dezember 1983 (1983-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
X	US 4 609 608 A (SOLC JITKA) 2. September 1986 (1986-09-02) das ganze Dokument	1-13
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09915

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26. August 1986 (1986-08-26) das ganze Dokument ----	1-13
X	GB 2 250 020 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 27. Mai 1992 (1992-05-27) das ganze Dokument ----	1-13
X	US 5 431 956 A (ROBB JOHN ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) das ganze Dokument ----	1-13
X	US 5 750 618 A (BROSS HERMANN-JOSEF ET AL) 12. Mai 1998 (1998-05-12) das ganze Dokument -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP/00/09915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0572128 A	01-12-1993	AT 168128 T AU 3848093 A BR 9302082 A CA 2095738 A DE 69319500 D DE 69319500 T DK 572128 T ES 2118191 T FI 932463 A GB 2267286 A,B JP 6049109 A MX 9303185 A NO 931903 A NZ 247717 A US 5431956 A ZA 9303640 A	15-07-1998 02-12-1993 01-03-1994 30-11-1993 13-08-1998 12-11-1998 26-10-1998 16-09-1998 30-11-1993 01-12-1993 22-02-1994 01-11-1993 30-11-1993 22-12-1994 11-07-1995 21-12-1993
EP 0606930 A	20-07-1994	JP 1973293 C JP 2147602 A JP 6099491 B JP 2047326 C JP 2148046 A JP 7069635 B DE 68924579 D DE 68924579 T DE 68928351 D DE 68928351 T EP 0371811 A JP 3220203 A US 5104764 A	27-09-1995 06-06-1990 07-12-1994 25-04-1996 06-06-1990 31-07-1995 23-11-1995 28-03-1996 30-10-1997 09-04-1998 06-06-1990 27-09-1991 14-04-1992
US 4421660 A	20-12-1983	AU 551755 B AU 7817081 A BR 8108203 A CA 1188017 A DE 3172083 D EP 0054832 A JP 1695479 C JP 3057921 B JP 57125203 A US 4609608 A	08-05-1986 24-06-1982 05-10-1982 28-05-1985 03-10-1985 30-06-1982 17-09-1992 03-09-1991 04-08-1982 02-09-1986
US 4609608 A	02-09-1986	US 4421660 A AU 551755 B AU 7817081 A BR 8108203 A CA 1188017 A DE 3172083 D EP 0054832 A JP 1695479 C JP 3057921 B JP 57125203 A	20-12-1983 08-05-1986 24-06-1982 05-10-1982 28-05-1985 03-10-1985 30-06-1982 17-09-1992 03-09-1991 04-08-1982
US 4608401 A	26-08-1986	AU 1861783 A AU 576513 B BR 8304723 A CA 1255031 A EP 0104498 A	08-03-1984 01-09-1988 10-04-1984 30-05-1989 04-04-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09915

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4608401 A		US RE34145 E US 4771086 A AU 3207284 A CA 1255032 A EP 0154739 A JP 60203673 A	15-12-1992 13-09-1988 05-09-1985 30-05-1989 18-09-1985 15-10-1985
GB 2250020 A	27-05-1992	KEINE	
US 5431956 A	11-07-1995	AT 168128 T AU 3848093 A BR 9302082 A CA 2095738 A DE 69319500 D DE 69319500 T DK 572128 T EP 0572128 A ES 2118191 T FI 932463 A GB 2267286 A, B JP 6049109 A MX 9303185 A NO 931903 A NZ 247717 A ZA 9303640 A	15-07-1998 02-12-1993 01-03-1994 30-11-1993 13-08-1998 12-11-1998 26-10-1998 01-12-1993 16-09-1998 30-11-1993 01-12-1993 22-02-1994 01-11-1993 30-11-1993 22-12-1994 21-12-1993
US 5750618 A	12-05-1998	CA 2198447 A DE 19649331 A DE 59700321 D EP 0792891 A ES 2137031 T JP 9235306 A	29-08-1997 04-09-1997 16-09-1999 03-09-1997 01-12-1999 09-09-1997

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 29 NOV 2001

PCT

T7



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050813	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09915	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 10/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F292/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  06/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  27.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Iraegui Retolaza, E  Tel. Nr. +49 89 2399 8490 



**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-41                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-13                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:





5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**



## **Zu Punkt V**

### **Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Keine von den im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumenten beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kompositpartikeln, wobei die dispergierten Feststoffteilchen, die einen gewichtsmittleren Durchmesser  $\leq 100$  nm aufweisen, und das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, entgegengesetzte Ladungen aufweisen.

Anspruch 1 erfüllt deshalb das Erfordernis der Neuheit gemäß Artikel 33(2) PCT.

2. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion von Kompositpartikeln nach der Methode der radikalisch initiierten wäßrigen Emulsionspolymerisation zur Verfügung zu stellen, welches Kompositpartikel mit einem ausgewogenen Profil guter Anwendungseigenschaften liefert. Die Lösung dieser Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß die dispergierten Feststoffteilchen und das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren entgegengesetzte Ladungen aufweisen. Diese Lösung war für den Fachmann nicht naheliegend.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 erfüllt somit das in Artikel 33(3) PCT genannte Kriterium.

3. Anspruch 1 entspricht auch den Erfordernissen des Artikel 33(4) PCT.

4. Die Ansprüche 2 bis 13 sind auch unter Artikel 33 gewährbar.



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

---

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09915



(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
12 April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/25264 A2**(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **C07K 7/00**(21) International Application Number: **PCT/EP00/09173**(22) International Filing Date:  
19 September 2000 (19.09.2000)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
9922577.3 23 September 1999 (23.09.1999) GB(71) Applicant (for all designated States except US): **OSTEO-PRO A/S** [DK/DK]; Herlev Hovedgade 207, DK-2730 Herlev (DK).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BUCHARDT, Jens** [DK/DK]; Nr. Farmagsgade 69, 2th, DK-1364 Copenhagen K (DK). **FOGED, Niels, Tækker** [DK/DK]; Damvadvej 30, Søsum, DK-3670 Veksø (DK). **MELDAL, Morten** [DK/DK]; Nitvej 11, DK-2000 Frederiksberg (DK). **DELAISSE, Jean-Marie** [BE/DK]; Egebjerg Bygade 235, 1th, DK-2750 Ballerup (DK). **ENGSI, Michael** [DK/DK]; Høgholtvej 34, DK-2720 Vanløse (DK). **FERRERAS, Mercedes** [ES/DK]; Jagtvej 201, DK-2100 Copenhagen Ø (DK). **KARSDAL, Morten** [DK/DK]; Ndr. Frihavsgade 100A, DK-2100 Copenhagen Ø (DK). **OVEJERO, Maria del Carmen** [ES/DK];Østerbrogade 118, DK-2100 Copenhagen Ø (DK). **SCHJØDT, Christine, Bruun** [DK/DK]; Risbyholmvej 20, DK-2700 Brønshøj (DK). **WINDING, Bent** [DK/DK]; Bartolinsgade 1, DK-1356 Copenhagen K (DK).(74) Agent: **SMART, Peter, J.**; W.H. Beck, Greener & Co., 7 Stone Buildings, Lincoln's Inn, London WC2A 3SZ (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

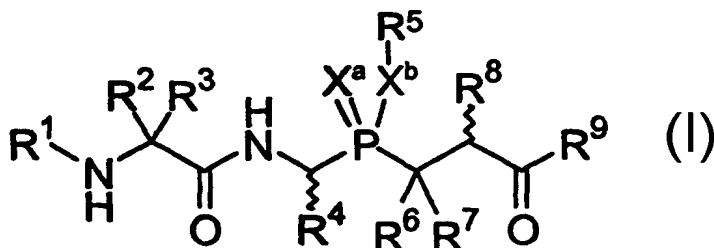
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published:**

— Without international search report and to be republished upon receipt of that report.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SUBSTITUTED PHOSPHINATE BASED PEPTIDE DERIVATIVES

(57) Abstract: Compounds of Formula (I) are proposed for use in the treatment of metabolic bone diseases such as osteoporosis and bone metastasis. In the formulas wherein R<sup>1</sup> is 1. a hydrogen atom, 2. an amino-protecting group, 3. an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group, 4. a group R<sup>1b</sup>-NH-CR<sup>1c</sup>R<sup>1d</sup>-CO- in which 4.1. R<sup>1b</sup> is 4.1.1. a hydrogen atom, 4.1.2. a natural or unnatural α-amino acid, or a peptide consisting of the same, 4.1.3. an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group, 4.2. R<sup>1c</sup> and R<sup>1d</sup> independently of each other are 4.2.1. a hydrogen atom, 4.2.2. aradical corresponding to a side chain of a natural or non-natural α-amino acid, 4.2.3. an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group, 5. a group R<sup>1e</sup>-CO- in which R<sup>1e</sup> is 5.1. a hydrogen atom, 5.2. an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group, 6. a group of R<sup>1f</sup>-SO<sub>2</sub>- in which R<sup>1f</sup> is an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>8</sup> independently of each other are 1. a group as defined for R<sup>1c</sup>, 2. a group R<sup>2a</sup>-CH<sub>2</sub>- in which R<sup>2a</sup> is 2.1. an aryl group, 2.3. a heteroalicyclic or heteroaromatic group. R<sup>5</sup> is 1. a hydrogen atom, or 2. an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group. R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> independently of each other are 1. a hydrogen atom, or 2. an alkyl group. R<sup>9</sup> is 1. a group R<sup>3a</sup>-X<sup>c</sup>- in which 1.1. R<sup>3a</sup> is 1.1.3., an alkyl, alkenyl, alkynyl or aryl group, 1.1.4. a heteroalicyclic or heteroaromatic group 1.1.3. a group as defined for R<sup>2</sup>, 1.2. X<sup>c</sup> is O, S or NH. X<sup>a</sup> and X<sup>b</sup> are: O, S or NH.



.

.

.

.



101088518

#5  
BT

9-26-02

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

Applicant's or agent's file reference 0050/050813	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09915	International filing date (day/month/year) 10 October 2000 (10.10.00)	Priority date (day/month/year) 20 October 1999 (20.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 292/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

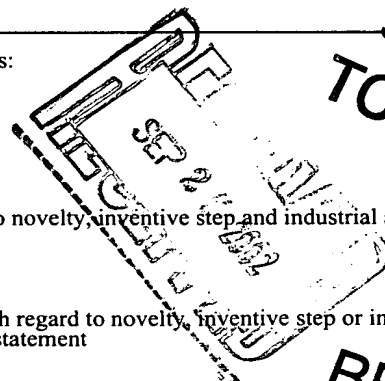
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application



Date of submission of the demand 06 March 2001 (06.03.01)	Date of completion of this report 27 November 2001 (27.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

100

100

100

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09915

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-41, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. 1-13, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09915

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

1. None of the documents cited in the international search report describes a method for producing composite particles, the dispersed solid matter particles, which have a weight average diameter  $\leq 100$  nm, and the mixture of ethylenically unsaturated monomers having opposite charges.

Therefore Claim 1 meets the requirement for novelty stipulated in PCT Article 33(2).

2. The problem to be solved by the present invention is that of providing an improved method for producing an aqueous dispersion of composite particles according to the method of radically initiated aqueous emulsion polymerization, which yields composite particles having a balanced profile of good properties for application. Therefore the solution to this problem can be regarded as consisting in that the dispersed solid matter particles and the mixture of ethylenically unsaturated monomers have opposite charges. This solution was not obvious to a person skilled in the art.

Therefore the subject of Claim 1 meets the criterion stipulated in PCT Article 33(3).



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 00/09915

3. Claim 1 also meets the requirements of PCT Article 33(4).

4. Claims 2 to 13 are also admissible in accordance with Article 33.





**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWES**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/050813</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/09915</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>10/10/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>20/10/1999</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 00/09915

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F292/00 C08F2/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08F C09C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 572 128 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
X	EP 0 606 930 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 20. Juli 1994 (1994-07-20) das ganze Dokument ---	1-13
X	US 4 421 660 A (SOLC NEE HAJNA JITKA) 20. Dezember 1983 (1983-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
X	US 4 609 608 A (SOLC JITKA) 2. September 1986 (1986-09-02) das ganze Dokument ---	1-13
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26. August 1986 (1986-08-26) das ganze Dokument ----	1-13
X	GB 2 250 020 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 27. Mai 1992 (1992-05-27) das ganze Dokument ----	1-13
X	US 5 431 956 A (ROBB JOHN ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) das ganze Dokument ----	1-13
X	US 5 750 618 A (BROSS HERMANN-JOSEF ET AL) 12. Mai 1998 (1998-05-12) das ganze Dokument -----	1-13



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/09915

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0572128	A	01-12-1993	AT 168128 T	15-07-1998
			AU 3848093 A	02-12-1993
			BR 9302082 A	01-03-1994
			CA 2095738 A	30-11-1993
			DE 69319500 D	13-08-1998
			DE 69319500 T	12-11-1998
			DK 572128 T	26-10-1998
			ES 2118191 T	16-09-1998
			FI 932463 A	30-11-1993
			GB 2267286 A, B	01-12-1993
			JP 6049109 A	22-02-1994
			MX 9303185 A	01-11-1993
			NO 931903 A	30-11-1993
			NZ 247717 A	22-12-1994
			US 5431956 A	11-07-1995
			ZA 9303640 A	21-12-1993
EP 0606930	A	20-07-1994	JP 1973293 C	27-09-1995
			JP 2147602 A	06-06-1990
			JP 6099491 B	07-12-1994
			JP 2047326 C	25-04-1996
			JP 2148046 A	06-06-1990
			JP 7069635 B	31-07-1995
			DE 68924579 D	23-11-1995
			DE 68924579 T	28-03-1996
			DE 68928351 D	30-10-1997
			DE 68928351 T	09-04-1998
			EP 0371811 A	06-06-1990
			JP 3220203 A	27-09-1991
			US 5104764 A	14-04-1992
US 4421660	A	20-12-1983	AU 551755 B	08-05-1986
			AU 7817081 A	24-06-1982
			BR 8108203 A	05-10-1982
			CA 1188017 A	28-05-1985
			DE 3172083 D	03-10-1985
			EP 0054832 A	30-06-1982
			JP 1695479 C	17-09-1992
			JP 3057921 B	03-09-1991
			JP 57125203 A	04-08-1982
			US 4609608 A	02-09-1986
US 4609608	A	02-09-1986	US 4421660 A	20-12-1983
			AU 551755 B	08-05-1986
			AU 7817081 A	24-06-1982
			BR 8108203 A	05-10-1982
			CA 1188017 A	28-05-1985
			DE 3172083 D	03-10-1985
			EP 0054832 A	30-06-1982
			JP 1695479 C	17-09-1992
			JP 3057921 B	03-09-1991
			JP 57125203 A	04-08-1982
US 4608401	A	26-08-1986	AU 1861783 A	08-03-1984
			AU 576513 B	01-09-1988
			BR 8304723 A	10-04-1984
			CA 1255031 A	30-05-1989
			EP 0104498 A	04-04-1984





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 00/09915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4608401 A		US RE34145 E US 4771086 A AU 3207284 A CA 1255032 A EP 0154739 A JP 60203673 A	15-12-1992 13-09-1988 05-09-1985 30-05-1989 18-09-1985 15-10-1985
GB 2250020 A	27-05-1992	NONE	
US 5431956 A	11-07-1995	AT 168128 T AU 3848093 A BR 9302082 A CA 2095738 A DE 69319500 D DE 69319500 T DK 572128 T EP 0572128 A ES 2118191 T FI 932463 A GB 2267286 A, B JP 6049109 A MX 9303185 A NO 931903 A NZ 247717 A ZA 9303640 A	15-07-1998 02-12-1993 01-03-1994 30-11-1993 13-08-1998 12-11-1998 26-10-1998 01-12-1993 16-09-1998 30-11-1993 01-12-1993 22-02-1994 01-11-1993 30-11-1993 22-12-1994 21-12-1993
US 5750618 A	12-05-1998	CA 2198447 A DE 19649331 A DE 59700321 D EP 0792891 A ES 2137031 T JP 9235306 A	29-08-1997 04-09-1997 16-09-1999 03-09-1997 01-12-1999 09-09-1997

